NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 21

MARIA VISINTINI ROMANIN

INDAGINI SUI MICROELEMENTI NEI TERRENI E NELLE PIANTE COLTIVATE NEL FRIULI

IL MOLIBDENO E IL RAME

NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 21

MARIA VISINTINI ROMANIN

INDAGINI SUI MICROELEMENTI NEI TERRENI E NELLE PIANTE COLTIVATE NEL FRIULI

IL MOLIBDENO E IL RAME

INDAGINI SUI MICROELEMENTI NEI TERRENI E NELLE PIANTE COLTIVATE DEL FRIULI

Nota IV: Il molibdeno e il rame

Questa è la quarta nota che continua la serie delle « Indagini sui microelementi nei terreni e nelle piante coltivate del Friuli » e riguarda il molibdeno e il rame [1]).

Secondo il piano di lavoro in precedenza disposto le ricerche verranno esaurite con la prossima pubblicazione dei risultati analitici relativi allo zinco.

I dati analitici pubblicati, riguardanti tutti i microelementi di interesse agrario e completati con quelli degli elementi maggori, verranno infine rielaborati in uno studio generale di sintesi. A queste ricerche, è bene ripeterlo, devesi attribuire un valore di largo orientamento avendo esse lo scopo di indicare genericamente, nelle piante foraggere coltivate e nei territori su cui esse vegetano, eventuali stati di squilibri minerali sia nei riflessi della nutrizione delle piante stesse, sia nei riflessi della nutrizione degli animali che di esse si cibano.

Non sempre, e non sempre con immediatezza, la deficenza di un elemento nutritivo o uno squilibrio di elementi nutritivi nel terreno

---

[1]) Candussio R., Visintini-Romanin M. - I. - *Il Boro*. Atti 1° Convegno Friulano di Scienze Naturali, 1955.

Visintini Romanin M. - II. - *Il Cobalto*. Atti 1° Convegno Friulano di Scienze Naturali, 1955.

Visintini Romanin M. - III. - *Il Manganese*. Bollettino Soc. Adr. Scienze Naturali, Vol. 48°. Trieste, 1955-1956.

può rilevarsi attraverso una specifica sintomatologia di carenza su una o su un'altra specie o varietà di piante coltivate o su uno o su un altro allevamento animale. Senza contare che frequentemente si verificano stati di subcarenza, in dipendenza dei quali sia piante che animali, possono accusare depressioni fisiologiche generiche spesso di difficilissima diagnosi. In tutti questi casi torna di grande utilità l'esecuzione di indagini analitiche condotte contemporaneamente su piante e su terreni e in modo completo, sul maggior numero possibile di quegli elementi minerali che possono aver parte più o meno diretta nel complesso ciclo dei rapporti fra il terreno, le piante e gli animali.

Su queste linee programmatiche e con questi intendimenti sono state condotte queste nostre « Indagini sui terreni e sulle piante coltivate del Friuli », ormai completate nella loro esecuzione materiale e i cui risultati finali verranno quanto prima pubblicati.

Le analisi, i cui risultati sono riferiti in questa nota, sono state effettuate sugli stessi campioni di piante e di terreni impiegati nelle indagini analitiche riferite nelle note precedenti [1]). A queste note si rimanda per le notizie di carattere generale sull'epoca, modalità, località, ecc. dei campionamenti.

I terreni scelti sono di varia natura: calcarei, ferrettizzati, organici-torbosi, ferrettizzati-organici. Le piante, raccolte sugli stessi terreni campionati, sono foraggere di diversa specie: erba medica, ladino, loietto, miscuglio di prato stabile naturale.

Molibdeno

Le funzioni che il molibdeno svolge nelle piante non sono ancora completamente note. Si sa con certezza che esso entra nel meccanismo della sintesi proteica intervenendo nella riduzione dei nitrati. Di recente (37) è stata confermata la dimostrazione che esso è il componente metallico della reduttasi nitrica. Sembra che faccia parte della molecola anche di altri enzimi come una ossidasi aldeidica, un'idrogenasi, una ossidasi xantinica ecc.

In carenza di molibdeno manca, o almeno è attenuata, la riduzione dei nitrati, primo passo necessario alla sintesi proteica. Si verifica perciò accumulo di azoto nitrico nei tessuti con corrispondente diminuzione di azoto proteico. Le piante, in tali condizioni, manifestano sintomi di carenza di azoto.

Nel metabolismo proteico delle leguminose, il molibdeno svolge inoltre un'azione indiretta, in quanto esso interviene sicuramente anche nel meccanismo della fissazione dell'azoto atmosferico da parte dei microorganismi simbionti.

---

[1]) Vedi nota a pagina precedente.

Nelle leguminose perciò una deficenza di molibdeno si manifesta, prima che in qualsiasi altra pianta, con uno sviluppo stentato e ridotto per fame di azoto.

Le piante sarebbero in grado di assumere quantità relativamente forti di molibdeno senza accusare alcun disturbo apparente di tossicità da molibdeno (CANDUSSIO, 1958) (11).

L'eccesso di molibdeno è invece da temere nelle piante foraggere per i suoi riflessi sulla nutrizione degli animali.

L'interesse agrario per il molibdeno trae origine precisamente dalle ricerche effettuate fin dal 1938 a proposito di certi disturbi nutrizionali (*teart disease*) del bestiame bovino pascolante in certe località dell'Inghilterra (21). Quelle ricerche giunsero allora alla conclusione che la causa dei disturbi doveva attribuirsi a un eccesso di molibdeno nei foraggi.

La malattia fu definita « molibdenosi ». Studi successivi avrebbero però messo in evidenza la complessità eziologica della molibdenosi nell'organismo animale, per possibili antagonismi ionici, di diversi elementi: molibdeno, rame, zolfo, manganese (4, 18, 19, 42).

Nel terreno il molibdeno si può trovare in varie forme. BARSHAD, 1951 (5, 6) distinse una forma solubile, una forma scambiabile e una forma cristallina minerale.

Nei riflessi delle disponibilità per la vegetazione il molibdeno, secondo DAVIES (1956) (17), potrebbe essere suddiviso in:

a) non disponibile per la vegetazione: costituente del reticolo cristallino di minerali primari e secondari;

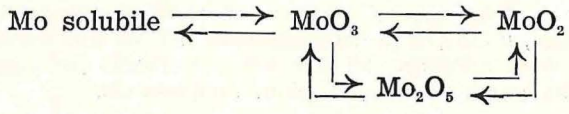
b) condizionatamente assimilabile: trattenuto come anione $MoO_4^{=}$ oppure $HMoO_4^{-}$, dai minerali argillosi e più o meno disponibile per le piante a seconda del pH e, probabilmente, dello stato fosforico del terreno;

c) legato alla sostanza organica e la cui disponibilità sarebbe pertanto condizionata dalle attività microbiologiche del terreno;

d) presente come soluto nella soluzione circolante del terreno e pertanto assimilabile dalle piante.

AMIN e JOHAM (1958) (1), sulla base di uno studio degli stati di ossidazione cui può andar soggetto il molibdeno del terreno e conseguenti stati di solubilità, emettono l'ipotesi dell'esistenza di un ciclo del molibdeno nel terreno simile a quello del manganese.

Lo schema proposto sarebbe: :



Il passaggio da una forma all'altra sarebbe condizionato da fattori di ossido-riduzione. Relativamente allo stato di ossidazione (cambio di valenza) varierebbe anche lo stato di solubilità. Alla massima ossidazione (Mo esavalente) corrisponderebbero composti solubili in acqua e pertanto prontamente assimilabili dalle piante.

La solubilità del Mo e del Mn sarebbe condizionata dagli stessi fattori di ossido-riduzione che agirebbero però in senso inverso nei due elementi.

Il molibdeno sarebbe presente in forma solubile come ione molibdico ($MoO_4^=$ oppure $HMoO_4^-$) nel terreno e pertanto, secondo diversi autori (6, 16, 29, 44, 45), soggetto a venir fissato ai colloidi minerali del terreno e scambiato da ioni ossidrilici o da altri ioni come l'ione fosfatico o l'ione ossalico [1]).

Materiali e metodi impiegati.

Le determinazioni di molibdeno sono state eseguite su 11 terreni di varia natura e su 24 foraggi di diverse essenze.

Dai terreni è stato estratto il molibdeno totale per fusione alcalina su 2 g di terra fina secca all'aria finemente polverizzata, e il molibdeno assimilabile, secondo il metodo GRIGG (24), con una soluzione tampone di ossalato di ammonio e acido ossalico a pH 3,3 (48).

Su 2 g di foraggio è stata operata la mineralizzazione per via umida con miscela nitro-perclorica (28).

Il molibdeno, sugli estratti, è stato poi determinato spettrofotometricamente con il metodo al tiocianato-cloruro stannoso-etere isopropilico (39).

Terreni.

Sul contenuto in molibdeno dei terreni italiani si hanno notizie alquanto frammentarie. GIOVANNINI (1953) (22) riporta dei valori in molibdeno totale compresi fra 0,60 e 7,20 ppm. Più recentemente PALLOTTA e VODRET (1958) (38), su 184 terreni della Sardegna, trovarono un valore medio di 2,01 ppm e valori limite di 0,05 e 12,25 ppm per il Mo totale; un valore medio di 0,140 ppm e valori limiti di 0,005 e 0,775 ppm per il Mo assimilabile. Per alcuni terreni di montagna (M. Legnone - Lombardia) ANTONIANI, BRUSS e TAGLIABUE (1957) (2) citano dei valori compresi fra 1,05 e 3,95 ppm di Mo totale, con una media di 2,55 ppm.

Anche in Friuli sono state effettuate recentemente alcune inda-

---

[1]) Il reattivo di Grigg, costituito da una soluzione tamponata di acido ossalico e ossalato ammonico, usato per la determinazione del Mo « assimilabile », agirebbe infatti spostando l'ione molibdico dal complesso adsorbente per scambio con l'ione ossalico e legandolo quindi ad esso per azione complessante.

gini sul tenore in molibdeno dei terreni. Per terreni di pianura, CANDUSSIO (1957) (10) cita delle dotazioni in Mo assimilabile (metodo GRIGG) comprese fra 0,73 e 0,14 ppm; VISINTINI ROMANIN (1958) (48) valori da 0,076 a 0,275 ppm per il Mo assimilabile (metodo GRIGG) e valori da 1,10 a 4,05 ppm per il Mo totale.

In terreni di montagna (M. Montasio) sono stati trovati valori di Mo totale da 0,50 a 0,90 ppm (14).

I risultati analitici sono riportati nel prospetto n. 1.

Il contenuto medio di Mo totale è risultato di mg/Kg 2,065 ± 0,141, con limiti di mg/Kg 0,55 e 4,30.

Nella generalità i dati seguono le ampiezze trovate dai precitati autori nei terreni di altre zone italiane.

Il contenuto in Mo totale è più elevato nei terreni ricchi di sostanza organica che in quelli prevalentemente minerali anche se calcarei e subalcalini.

Prospetto n. 1

MOLIBDENO TOTALE E ASSIMILABILE ESPRESSO IN mg/Kg DI TERRA FINA

Numero di riferimento del campione	Località	Natura del terreno	Sostanza organica	pH	Mo totale	Mo assimilabile	Mo assimilabile in % del Mo tot.
a	b	c	d	e	f	g	h
2	Vitelleria (Torviscosa)	calcareo	2.80	7.68	0.65	0.069	10.61
7	Terranova d'Isonzo	calcareo	3.50	8.16	0.95	0.130	13.68
8	Fraforeano	calcareo	3.14	7.98	0.90	0.060	6.66
9	Angoris	decalcific. argilloso	3.12	7.64	0.55	0.080	14.54
10	Moimacco	ferrettizz.	5.40	7.34	0.92	0.180	19.45
11	Sammardenchia di Pozzuolo	ferrettizz.	4.90	7.59	1.15	0.145	12.61
12	Savalons	ferrettizz.	6.12	7.49	1.30	0.176	13.54
13	Tesis	org. ferrett.	16.96	7.52	4.30	0.065	1.51
14	Aviano	org. ferrett.	10.66	7.14	3.85	0.069	1.79
3	Isola (Torviscosa)	organico	11.20	6.78	2.75	0.940	34.18
4	Malisana (Torviscosa)	organico	14.00	7.06	1.40	0.383	27.36
	Media				2.065 ± 0.141	0.218 ± 0.076	14.175
	Min.				0.55	0.06	1.51
	Max.				4.30	0.94	34.18

La dotazione media di Mo assimilabile è risultata di mg/Kg 0,218 ± 0,076 con un minimo di 0,06 mg/Kg e un massimo di 0,94 mg/Kg.

Il contenuto di Mo assimilabile dei terreni organici torbosi è molto elevato in relazione a quello degli altri tipi di terreno. Il valore medio dovrebbe essere pertanto modificato escludendo dal calcolo i valori anormalmente elevati dei terreni torbosi. In tal modo la media assumerebbe il valore di 0,119 mg/Kg.

Se esprimiamo i dati delle frazioni assimilabili di Mo in percentuale dei contenuti totali (Prospetto n. 1) possiamo rilevare che:

— per i terreni prevalentemente minerali, sia ferrettizzati che calcarei, le percentuali si aggirano sullo stesso ordine di grandezza (media 13,0%);

— per i terreni organici, quelli torbosi hanno percentuali uniformemente alte (media 30,7%); quelli ferrettizzati hanno percentuali uniformemente basse (media 1,6%).

Foraggi.

Le indagini analitiche sul contenuto in molibdeno dei foraggi in Italia sono molto scarse. ANTONIANI e coll. (1958) (3), per foraggi misti provenienti da zone pascolive del M. Legnone (Lombardia), hanno trovato i seguenti valori: medio 1,19, minimo 0,60, massimo 2,00 ppm di sostanza secca. Sui foraggi dei pascoli del Montasio (Friuli) sono stati ottenuti i seguenti risultati: medio 0,437, minimo 0,20, massimo 0,71 ppm di sostanza secca (14).

Recentemente CANDUSSIO (1957 e 1958) (10, 11) ha effettuato organiche ricerche sulla composizione minerale dell'erba medica, con particolare riguardo al molibdeno e alla concimazione molibdica. I dati trovati avrebbero indicato nel contenuto in molibdeno delle foglie:

a) variazioni molto accentuate in relazione agli apporti molibdici (oscillazioni da Mo 1,8 ppm a Mo 29,2 ppm di sostanza secca);

b) variazioni alquanto elevate in relazione ai terreni di coltura (Mo da 1,3 ppm a 8,3 ppm di sostanza secca);

c) variazioni sensibili in rapporto alle epoche dei tagli con un massimo nel 1° taglio e un minimo nel 4° (Mo da 1,8 ppm a 2,4 ppm di sostanza secca in terreno non concimato e da7,2 a 29,2 in terreno concimato).

Dall'esame dei risultati analitici riportati nel prospetto n. 2 risulta:

— il contenuto medio dell'erba medica è di 0,808 ± 0,250 mg di Mo per Kg di sostanza secca; il contenuto minimo e massimo rispettivamente è di 0,15 mg/Kg (Angoris su terreno decalcificato argilloso) e di 2,90 mg/Kg (Savalons, il cui fieno di prato stabile si presenta invece alquanto basso);

— il contenuto medio del ladino è di 4,424 ± 1,817 di Mo per Kg di sostanza secca; il contenuto minimo e massimo è rispettivamente di 1,02 e 11,40. Per quanto riguarda il contenuto alto dei ladini, poichè 4 campioni su 5 provengono dalla stessa zona, non si può rilevare altro se non che i corrispondenti terreni presentano i massimi valori di molibdeno assimilabile;

Prospetto n. 2

CONTENUTO IN MOLIBDENO DEI FORAGGI ESPRESSO IN mg/Kg DI SOSTANZA SECCA

Numero di riferimento del campione	Località	Natura del terreno	Mo in mg/Kg di sostanza secca			
			Erba medica	Ladino	Loietto	Prato naturale stabile
1	Arrodola (Torviscosa)	—	1.40			
2	Vitelleria (Torviscosa)	calcareo	0.50			
7	Terranova d'Isonzo	calcareo	0.70			
8	Fraforeano	calcareo	1.35		1.70	
9	Angoris	decalcif.	0.15		0.40	
10	Moimacco	argill.	0.40			
11	Sammardenchia di Pozzuolo	ferrett.	0.70			0.80
12	Savalons	ferrett.	2.90			0.22
13	Tesis	ferrett.	0.62			0.35
14	Aviano	org. ferr.	0.62	1.02		0.40
15	Pulfero	org. ferr.				0.05
16	Faedis	—				0.05
17	Platischis	—				0.07
3	Isola (Torviscosa)	—		4.10		
4	Cava Grande (Torvisc.)	organico		2.40		
5	Malisana (Torviscosa) Quadrata A	— organico		11.40		
6	Malisana (Torviscosa) Quadrata B	—		3.20		
	Media		0.808	4.424		0.263
			± 0.250	± 1.817		± 0.103
	Min.		0.15	1.02		0.05
	Max.		2.90	11.40		0.80

— il contenuto medio dei foraggi di prato naturale stabile è di 0,263 ± 0,103 di Mo per Kg di sostanza secca con un contenuto minimo di 0,05 e massimo di 0,80 mg/Kg;

— se mettiamo a confronto i valori del tenore in Mo dei foraggi a base di graminacee (includendo in questo gruppo anche i foraggi di prati stabili naturali, che sono costituiti in grande prevalenza da

graminacee) con quelli dei foraggi di leguminose (erba medica e ladino) osserviamo che questi ultimi sono di molto più elevati dei primi; per le leguminose: medio 2,013, minimo 0,15 massimo 11,40 mg/Kg di sostanza secca; per le graminacee: medio 0,437, minimo 0,05, massimo 1,70 mg/Kg di sostanza secca.

Rame

Il rame è uno degli elementi indispensabili alla vita delle piante e degli animali. La sua indispensabilità per le piante è stata definitivamente dimostrata nel 1931 da Sommer (43) e, sempre nello stesso anno, da Lipman e Mackiuney (30).

L'azione che svolge il rame nelle piante è certamente molto complessa.

Per il suo carattere ossido-riducente può intervenire in vari processi di demolizione e di sintesi tanto da essere considerato un elemento catalizzatore alla stessa stregua del manganese.

Entra come costituente metallico in vari enzimi, raggruppabili, secondo Mahler (33), in tre tipi di reazioni: *a)* fenolasi, idrossifenilpiruvato-ossidasi; *b)* uricasi; *c)* catecolasi, laccasi, ascorbato-ossidasi.

Interviene nei processi di fotosintesi e, come catalizzatore, nella formazione della clorofilla. Parteciperebbe al metabolismo dell'azoto formando dei complessi cuproproteici.

Le manifestazioni di carenza di rame nelle piante sono note genericamente col nome di « exantema » o « die back » nelle piante legnose (specialmente agrumi) e col nome di « reclamation disease » (« maladie du defrichement » dei francesi) nelle piante erbacee (specialmente cereali).

I casi di carenza sono stati osservati più frequentemente su piante coltivate in terreni organici di recente bonifica (donde il nome di « reclamation disease ») e in terreni sabbiosi, sia silicei che calcarei. Questi tipi di terreno però non sono gli unici a dimostrare deficienza di rame.

Il contenuto in rame totale dei terreni agrari varia normalmente entro limiti alquanto ampli: da 1 a oltre 50 ppm, secondo Mc Murtrey e Robinson (1938) (35) da 2 a 100 ppm, secondo Swaine (1955) (46).

Dal punto di vista agronomico naturalmente è di maggior interesse la conoscenza della frazione « assimilabile », disponibile cioè per la vegetazione.

Brun (1945) (9) nei terreni umiferi distingue tre categorie di rame: solubile in acqua, adsorbito e « fissato ». Quest'ultima forma non sarebbe disponibile per le piante.

Secondo Hurwitz (1948) (27) il rame sarebbe presente nel ter-

reno sotto forma di sali neutri insolubili, sotto forma ionica in soluzione o adsorbita e, legato alla sostanza organica, sotto forma di complessi metallo-organici.

Per la sua caratteristica di possedere valenza variabile, il rame può trovarsi nel terreno a vari stadi di ossidazione, determinati da processi ossido-riduttivi che sono influenzati da altri elementi. Il comportamento fisico-chimico di questi elementi risulta perciò strettamente legato (CAVALLARO, BIGHI, TRABANELLI, 1958) (12).

Nel prospetto che segue, tratto da MERKLE (36), sono indicati gli elementi che possono influenzarsi vicendevolmente determinando le « assimilabilità » di ognuno di essi.

Riduzione	Elemento	Ossidazione
CH_4, CO	C	CO_2
N_2, NH_3, NO_2	N	NO_2, NO_3
H_2S	S	SO_4
PH_4	P	PO_4
Fe^{2+}	Fe	Fe^{3+}
Mn^{2+}	Mn	Mn^{3+}
Cu^{+}	Cu	Cu^{2+}

Il grado di assimilabilità del rame nel terreno sarebbe condizionato, oltre che dal gioco di ossido-riduzione per effetto di altri elementi, anche da diversi altri fattori quali la natura del terreno, il contenuto in sostanza organica del terreno, la tessitura del terreno, il tipo di coltivazione.

Il maggior numero di terreni poveri in rame è stato riscontrato tra quelli fortemente organici torbosi e fra i terreni minerali sabbiosi (LUCAS, 1946 e 1948) (31, 32). COPPENET e CALVET (1956) (15) in uno studio sull'origine della carenza di rame nei terreni della Bretagna, giungono alla conclusione che i terreni provenienti direttamente da disfacimento di rocce eruttive sono incapaci, senza apporti complementari di sali cuprici, di dare dei raccolti normali da colture rame-esigenti, come possono essere i cereali.

Il contenuto in rame può variare ampliamente a seconda del tipo di coltivazione. Dalle ricerche di MAQUENNE e DEMOUSSY (1919) (34) su diversi terreni francesi, sarebbe risultato che i terreni incolti sarebbero meno provvisti di rame dei terreni coltivati. Naturalmente i più ricchi sarebbero i terreni adibiti a vigneti per gli apporti cuprici dovuti ai continui e sistematici trattamenti anticrittogamici alle viti. I contenuti in rame dei terreni vitati, anche se molto elevati, difficilmente provocano fenomeni di tossicità alle colture, dato che il rame viene fortemente fissato specialmente nei terreni che si trovano in buono stato calcico.

Per la valutazione della frazione assimilabile del rame del terreno non esiste un metodo soddisfacente.

Gli estraenti usati a proposito sono numerosi: *a)* acqua; *b)* soluzioni acide: HCl *N*, HCl a pH 2, HCl 2%, HCl 0,1%, H_2SO_4 2%, acido acetico 10%, HNO_3 0,5%; *c)* soluzioni saline: acetato d'ammonio neutro *N*, cloruro di ammonio *N*, cloruro di sodio *N*; *d)* soluzioni tamponate: acido acetico-acetato sodico.

Alquanto recentemente da CHENG e BRAY (1953) (13) è stato proposto l'uso di una soluzione all'1% di versenato sodico, sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico). I risultati ottenuti dagli autori del metodo e da altri ricercatori sembrano molto promettenti e in buon accordo anche con i risultati ottenuti applicando il metodo biologico dell'Aspergillus niger.

E' da tempo noto che piccole quantità di rame sono necessarie per l'utilizzazione del ferro negli organismi degli animali superiori (HART et al., 1928) (25).

In assenza di rame il ferro assimilato non viene utilizzato per la formazione dell'emoglobina del sangue.

Diverse altre funzioni degli organismi animali subiscono profonde alterazioni in carenza di rame.

La deficienza dell'elemento può manifestarsi in vari modi: anemia, diarrea, depigmentazione dei peli, scarsa capacità riproduttiva, anomalie nella formazione delle ossa, disordini nervosi, arresto dello sviluppo ecc. La continuata carenza porta l'animale a morte certa in un tempo più o meno breve.

In varie parti del mondo sono stati segnalati e studiati disturbi causati dalla deficienza di rame in animali domestici: in Australia il « falling disease », il « stringy wool » e l'« enzootic ataxia » delle pecore; in Inghilterra lo « swayback » o « warfa » delle pecore; il « teartness » dei bovini (dovuto a squilibrio fra Mo e Cu); nell'Europa del Nord il « likzucht » dei bovini; in Norvegia il « licking disease »; in Florida il « salt sick » dei bovini ecc. (42).

In molti dei casi citati è stato dimostrato trattarsi, più che di una carenza vera e propria di un solo elemento minerale, di squilibri minerali nel regime dietetico di quegli animali. Una malattia da carenza minerale in un animale può infatti essere causata non solo da un basso contenuto in un dato elemento nell'alimentazione, ma anche da un eccesso di uno o più altri costituenti minerali che interferiscono con il metabolismo normale di quell'elemento. Donde le necessità di una conoscenza completa della composizione minerale dei foraggi.

Materiale e metodi impiegati.

Gli stessi campioni di terreno e di foraggio sui quali è stato determinato il molibdeno sono stati usati per la determinazione del rame.

Il rame « assimilabile » è stato estratto secondo il metodo di HENRIKSEN (26) con una soluzione *0,02 M* di sale bisodico dell'acido

etilendiamminotetracetico (g 10 di terreno più 100 cc di soluzione estraente, agitazione per 1 ora, riposo 1 ora, filtrazione).

Per i foraggi si è operato l'incenerimento su g 2,5, le ceneri sono state riprese con 2-3 cc di acqua e 3 cc di acido cloridrico concentrato; il filtrato è stato portato al volume di 50 cc.

Negli estratti dei terreni e delle ceneri il rame è stato determinato colorimetricamente con dietilditiocarbammato, eliminando le interferenze ioniche di altri metalli con l'EDTA, secondo il procedimento proposto da CHENG e BRAY (13).

Terreni.

Praticamente non esistono notizie circa il contenuto in rame dei terreni friulani se si escludono i pochi dati raccolti da CANDUSSIO (1957) (10) sul rame assimilabile di alcuni terreni di varia natura.

Ricerche sui terreni italiani vennero eseguite da QUARTAROLI (1929), BOTTINI e POLESELLO (1954), BIGHI e TRABANELLI (1958). QUARTAROLI (41), su 300 campioni di terreno provenienti da varie regioni italiane, trovò che i tenori in rame solubile in una miscela di acido nitrico e cloridrico, variavano da 13,3 a 37,0 ppm di terra fina secca all'aria; il contenuto in rame solubile in acido acetico al 5% era compreso per lo più nei valori da 20 a 35 ppm.

BOTTINI e POLESELLO (8) analizzarono una cinquantina di terreni di diverse zone d'Italia trovando valori di rame totale oscillanti fra 25 e 112 ppm. CAVALLARO BIGHI e TRABANELLI (12) presero in considerazione il tenore in rame totale e assimilabile (soluzione in HCl *0,01 N*) nel profilo di alcuni terreni di recente bonifica, trovando: per il rame totale uniformità di contenuto lungo il profilo considerato; per il rame assimilabile una maggiore quantità negli strati più profondi.

I terreni da noi analizzati (Prospetto n. 3) hanno fornito i seguenti dati in rame assimilabile (soluzione in soluzione di EDTA *0,02* M): medio mg/Kg 13,57 ± 2,77; minimo mg/Kg 6,2; massimo mg/Kg 37,5.

Il valore più alto è stato trovato su un terreno argilloso decalficato (Angoris, campione n. 9); quello più basso su un terreno ferrettizzato fortemente organico (Aviano, campione n. 14).

Foraggi.

Nella letteratura italiana mancano quasi completamente dati analitici sul contenuto in rame dei foraggi. Le determinazioni eseguite da QUARTAROLI (1928, 1929) (40, 41) riguardano unicamente semi di piante foraggere. CANDUSSIO (1958) (11) nelle sue recenti indagini sulla nutrizione minerale dell'erba medica riporta i risultati di alcune determinazioni su piante di erba medica: il valore medio trovato è stato di 17,9 ppm di sostanza secca con fluttuazioni nei limiti di 19,5 e 12,1 ppm di sostanza secca.

Prospetto n. 3

CONTENUTO IN RAME ASSIMILABILE DEI TERRENI (mg/Kg DI TERRA FINA 1 MM.) E DEI FORAGGI (MG/KG DI SOSTANZA SECCA)

Numero di riferimento del campione	Località	Natura del terreno	terreni			piante			
			Sostanza organica	pH	Cu assimilab.	Cu Erba med.	Cu Ladino	Cu Loietto	Cu Fieno di prato naturale stabile
1	Arrodola (Torviscosa)	—	—	—	—	17.8			
2	Vitelleria (Torviscosa)	calcareo	2.80	7.68	22.1	19.0			
7	Terranova d'Isonzo	calcareo	3.50	8.16	8.8	18.5			
8	Fraforeano	calcareo	3.14	7.98	7.3	9.5		9.0	
9	Angoris	decalcificato argilloso	3.12	7.64	37.5	18.0		13.5	
10	Moimacco	ferrettizzato	5.40	7.34	11.0	17.5			
11	Sammardenchia di Pozzuolo	ferrettizzato	4.90	7.59	12.5	19.5			11.8
12	Savalons	ferrettizzato	6.12	7.49	9.2	32.0			11.3
13	Tesis	org. ferrett.	16.96	7.52	6.7	12.5			13.0
14	Aviano	org. ferrett.	10.66	7.14	6.2	14.5	6.0		9.0
15	Pulfero	—						—	12.5
16	Faedis	—						—	19.4
17	Platischis	—						—	14.0
3	Isola (Torviscosa)	organico	11.20	6.78	12.0		14.5		
4	Cava Grande (Torvisc.)						14.2		
5	Malisana (Torviscosa) Quadrata A	organico	14.00	7.06	16.0		20.4		
6	Malisana (Torviscosa) Quadrata B	—					21.5		
	Media				13.57	17.88	15.32		13.00
					± 2.77	± 1.86	± 2.76		± 1.25
	Min.				6.2	9.5	6.0		9.0
	Max.				37.5	32.0	21.5		19.4

Prospetto n. 4

RAPPORTI CU/MO DEI FORAGGI ANALIZZATI [1])

Numero di riferimento del campione		Località	Cu mg/Kg	Mo mg/Kg	Cu:Mo Rapporto
1	Medica	Arrodola (Torviscosa)	17.8	1.40	12.71
2	»	Vitelleria (Torviscosa)	19.0	0.50	38.00
7	»	Terranova d'Isonzo	18.5	0.70	26.43
8	»	Fraforeano	9.5	1.35	7.04
9	»	Angoris	18.0	0.15	120.00
10	»	Moimacco	17.5	0.40	43.75
11	»	Sammardenchia di Pozzuolo	19.5	0.70	27.86
12	»	Savalons	32.0	2.90	11.03
13	»	Tesis	12.5	0.62	20.16
14	»	Aviano	14.5	0.62	23.38
14	Ladino	Aviano	6.0	1.02	5.88
3	»	Isola (Torviscosa)	14.5	4.10	3.54
4	»	Cava Grande (Torviscosa)	14.2	2.40	5.92
5	»	Malisana (Torviscosa) Quadrata A	20.4	11.40	1.79
6	»	Malisana (Torviscosa) Quadrata B	21.5	3.20	6.72
			9.0	1.70	5.29
8	Loietto	Fraforeano	13.5	0.40	33.75
9	»	Angoris	11.8	0.80	14.75
11	Fieno prato nat. stabile	Sammardenchia di Pozzuolo			
12	»	Savalons	11.3	0.22	51.36
13	»	Tesis	13.0	0.35	37.14
14	»	Aviano	9.0	0.40	2.25
15	»	Pulfero	12.5	0.05	250.00
16	»	Faedis	19.4	0.05	388.00
17	»	Platischis	14.0	0.07	200.00
		Min.	32.0	0.05	1.8
		Max.	6.0	11.40	388.0

Dall'esame dei risultati analitici riportati nel Prospetto n. 3 risulta:

a) il contenuto medio di Cu nell'erba medica è risultato di mg 17,88 ± 1,86 per Kg di sostanza secca, il contenuto minimo di mg/Kg 9,5, il massimo di mg/Kg 32,0. Le deviazioni dal valore medio sono in generale sempre di piccola entità, qualora si escluda

[1]) I rapporti sono stati ottenuti dai valori espressi in mg/Kg di sostanza secca.

il campione n. 12 (Savalons), per il quale però è da temere un inquinamento accidentale, data la normalità del contenuto nel fieno di prato stabile naturale;

b) il contenuto medio di Cu nel ladino è risultato di 15,32 ± 2,76 mg/Kg di sostanza secca, con un minimo di mg/Kg 6,0 e un massimo di mg/Kg 21,5;

c) il contenuto di Cu nei due loietti è stato di mg/Kg 9,0 e 13,5;

d) il contenuto medio di Cu nei fieni di prato naturale stabile è stato di mg/Kg 13,00 ± 1,25, con un minimo di mg/Kg 9,0 e un massimo di mg/Kg 19,4;

e) confrontando i valori medio, minimo e massimo dei fieni a base di graminacee (loietto e fieni di prato naturale stabile - rispettivamente: mg/Kg 12,61, mg/Kg 9,0 e mg/Kg 20,3) con i valori medio, minimo e massimo dei fieni a base di leguminose (erba medica e ladino - rispettivamente: mg/Kg 17,02, mg/Kg 6,0 e mg/Kg 32,0) non si notano differenze di rilevante entità.

A carattere puramente indicativo è stato calcolato, per tutti i foraggi analizzati, il rapporto Cu/Mo e i valori sono riportati nel Prospetto n. 4.

Lo studio dei rapporti fra i vari costituenti minerali interessanti dal punto di vista della nutrizione animale (compreso quindi il rapporto Cu/Mo) verrà svolto in una prossima nota.

Riassunto

Questa nota, della serie « Indagini sui microelementi nei terreni e nelle piante coltivate del Friuli », segue tre precedenti già pubblicate riguardanti boro, cobalto e manganese.

Vengono illustrati i risultati analitici di alcuni terreni dei tipi più rappresentativi esistenti in Friuli, nonchè di foraggi di diverse essenze (erba medica, ladino, loietto, fieno di prato naturale) coltivati sugli stessi terreni.

Terreni - I valori del contenuto in molibdeno e rame, espressi in mg per Kg di terra fina secca all'aria e setacciata a 1 mm sono i seguenti:

— Mo totale (per fusione): medio 2,065, minimo 0,55, massimo 4,30;
— Mo assimilabile (metodo (Grigg): medio 0,218, minimo 0,06; massimo 0,94;
— Cu assimilabile (metodo Henriksen): medio 13,57, minimo 6,2, massimo 37,5.

Foraggi - Il contenuto in molibdeno dei foraggi e più alto nelle leguminose che nelle graminacee (rispettivamente in media: mg 2,013 e 0,437 per Kg di sostanza secca): i valori più alti sono stati rilevati nei ladini.

Il contenuto in rame delle varie essenze foraggere non presenta differenze di rilevante entità. I valori medio, minimo e massimo dei fieni a base di leguminose è di 17,02; 6,0; 32,0 mg/Kg di sostanza secca e quelli dei fieni a base di graminacee è di 12,61; 9,0; 20,3 mg/Kg di sostanza secca.

Per i foraggi analizzati è stato calcolato, a carattere indicativo, il rapporto Cu/Mo.

BIBLIOGRAFIA

1) AMIN J. V., JOHAM H. E. A molybdenum cycle in the soil. *Soil Sci.* 85: 156-160, 1958.
2) ANTONIANI, C., BRUSS, O., TAGLIABUE, L. Contenuto in cobalto e molibdeno nei terreni e nella vegetazione dei versanti alpini. Nota I. Tenore in Co e Mo nei terreni del versante nord del M. Legnone. « Estratto dagli Annali della Facoltà di Agraria di Milano » n. s. Vol. V, 1956. Parma 1957.
3) ANTONIANI, C., BRUSS, O., TAGLIABUE L. Tenore in Co e in Mo nelle erbe di sottobosco, pascolo e prato pascolo del versante Nord del Monte Legnone. Nota II. « Estratto dagli Annali della Facoltà di Agraria di Milano » n. s., Vol. VI, 1957. Parma 1958.
4) ARRINGTON L. R., DAVIS, G. K. Molybdenum toxity in the robbits J. *Nutrition,* 295-304, 1953.
5) BARSHAD, I., Factors affecting the molybdenum content of pasture plants: I. Nature of soil molybdenum, growth of plants and soil pH. *Soil Sci.* 7: 297-314, 1951.
6) BARSHAD, I., Factors affecting the molybdenum content of pasture plants: II. Effects of soluble phosphates, available nitrogen and soluble sulfates. *Soil Sci.* 71: 387-398, 1951.
7) BOTTINI, E., MARSELLA. Contributo allo studio del molibdeno come elemento micronutritivo. *Ann. Sperim. Agr.,* n. s. Vol. VII n. 6: 1659-1681, 1952.
8) BOTTINI, E., POLESELLO, A. Gli elementi micronutritivi dei terreni italiani. Nota II. La ricchezza dei nostri terreni in elementi micronutritivi assimilabili e non assimilabili. *Ann. Sperim. Agr.,* n. s. Vol. VIII n. 2: 549-574, 1954.
9) BRUN, T. S. Bergen Museum, Arbok, Naturv. Rekke, 1945, citato in Gilbert. F. A. Copper in nutrition. Advances in agronomy, IV, 147-177, 1952.
10) CANDUSSIO, R. Contributo alle ricerche sulla concimazione molibdica all'erba medica. Nota I. *Nuovi Annali Ist. Chim. Agr. Sperim.* Gorizia, 2ª Serie, 1, 1957.
11) CANDUSSIO, R. Contributo alle ricerche sulla concimazione molibdica all'erba medica. Nota II. *Nuovi Annali Ist. Chim. Agr. Sperim.* Gorizia, 2ª Serie, 7, 1958.
12) CAVALLARO, L., BIGHI C., TRABANELLI, G. Contributo alla conoscenza del contenuto in microelementi di alcuni terreni di recente bonifica. *Agrochimica,* Vol. II, n. 3: 207-217, 1958.
13) CHENG, K. L., BRAY, R. H. Two specific methods of determining Copper in soil and in plant material. *Analytical Chem.* Vol. 25, n. 4: 655-659, 1953.

14) COMEL, A. Contenuto in cobalto e molibdeno dei terreni e dei foraggi del Montasio (Alpi Giulie). *Estratto dagli Annali della Facolta di Agraria di Milano,* n. s. Vol. VI, 1957, 1958.

15) COPPENET, M., CALVEZ, M. J. Sur l'origine des carences en cuivre. C. R. *VIe Congres International de la Science de Sol.* Paris Commission II, p. 493-497, 1956.

16) DAVIES, E. B. The New Zealand soil advisory service. *Trans. Intern. Soc. Soil Sci.* Comm. II e IV, 2: 340-348, 1952.

17) DAVIES, E. B., Factors affecting molybdenum availability in soils. *Soil Sci.* 81: 209-222, 1956.

18) DICK, A. T., BULL, L. B. Some preliminary observations on the effect of molybdenum on copper metabolism in herbivorus animals. *Australian Vet. J.,* 21: 70-72, 1945.

19) DICK, A. T. Molybdenum in animal nutrition. *Soil Sci.* 81: 229-236, 1956.

20) DOLE, M. W. The aspergillus niger method for determining copper in Soils. *Soil Sci.,* 73: 135-147, 1952.

21) FERGUSSON, W. S., LEWIS, A. H., and WATSON, S. J. Action of molybdenum in nutrition of milking cattle Nature, 141: 553, 1938. (Citato in Dick).

22) GIOVANNINI, E., Sul contenuto in molibdeno dei terreni italiani. *Studi Sassaresi,* I, p. 3, 1953.

23) GIOVANNINI, E. Il molibdeno « elemento oligodinamico ». *Ann. Sperim. Agr.,* n. s. Vol. VIII, n. 3, Suppl.: XIX-XXXVI, 1954.

24) GRIGG, J. L., Determination of the available molybdenum in Soils. *New Zealand J. Sci.* Technol., 35: 405-414, 1953.

25) HART, E. B., STEENBOCK, H., WADDELL, J., ELVEHIEM, C. A., J. Biol. Chem. 77, 777, 1928.

26) HENRIKSEN, A., Chemical and biological determination of copper in Soil. Nature, 178: 499-500, 1956.

27) HURWITZ, C. Extraction of copper from soil as affected by soluble components of oat straw and alfalfa meal. *Soil Sci.* 65: 275-280, 1948.

28) KAHANE, E., Action de l'acide perchlorique sur les matières organiquest et ses applications analytiques. *Herman et C. Ed.* Paris 1934.

29) KURTZ, T., DE TURK, E. E., BRAY, R. H. Phosphate adsorption by Illinois Soils. *Soil Sci.* 61: 11-124, 1946.

30) LIPMAN, C. B., MACKIUNEY, Proof of the essential nature of copper for higher green plants. *Plant Phisiol.,* 6: 593, 1931.

31) LUCAS, R. E. Effect of copper fertilization on carotene, ascorbic acid, protein and copper contents of plants grown on organic Soils. *Soil Sci.* 65: 461-469, 1948.

32) LUCAS, R. E. Chemical and phisical behaviour of copper in organic Soils. *Soil Sci.* 66: 119-129, 1948.

33) MAHLER, H. R. The role of copper in some enzyme-catalyzed oxidation reactions. In Lamb, C. A., et al. Ed.: Trace elements. *Academic Press. Inc.,* New York, 21: 311-335, 1958.

34) MAQUENNE, L., DEMOUSSY, Sur la richesse en cuivre des terres cultivées. *Compt. rend. Acad.* Paris, 169: 937, 1919.

35) MC MURTREY, Y. E., ROBINSON W. O., U. S. Dept. Agr. *Yearbook Agr.* 807-839, 1938.

36) MERKLE, F. G. Oxidation-reduction processes in soil. In Chemistry of the soil. *Reinhold Publishing Corporation.* Ed. by F. E. Bear, 1955.

37) NASON, A. The function of Metals in Enzyme Systems. *Soil Sci.* 85: 63-77, 1958.

38) PALLOTTA, U., VODRET, A. Il molibdeno nei terreni della Sardegna. *Agrochimica,* II, n. 3: 258-278, 1958.

39) PIPER, C. S., BECKWORTH, R. S. A new method for determination of small amounts of molybdenum in plants. *J. Soc. Chem. Ind.* 67: 374-378, 1948.
40) QUARTAROLI, A. Sulla questione del rame come componente normale delle piante. *Ann. di Chim. Appl.,* 18: 47, 1928.
41) QUARTAROLI, A. Sul rame come elemento necessario alle piante. *Ann. di Chim. Appl.,* 19: 467, 1929.
42) RUSSELL, F. C., DUNCAN, D. L. Mineral in pasture: Deficiencies and excesses in relation to animal health. *Commonwealth Agr. Bureaux, Farnham Royal, Tech. Com.* 15, 2 nd Ed., 1956.
43) SOMMER, A. L. Copper as an essential element for plant growth. *Plant Phisiol.,* 6: 339, 1931.
44) STEPHENS, C. G., OERTEL, A. C. Responses of plants to molybdenum in pot experiments on Cressy shaley clay loam. *Australian J. Council Sci.* Ind. Res. 16: 69-73, 1943.
45) STOUT, P. R. Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 4: 177-182, 1939.
46) SWAINE, D. Y., The trace element content of soils. *A bibliography. Comm. Bur. Soil Sci. Tech. Comm.,* 48. London 1956.
47) TOBIA, S. K., HANNA, A. S. Effect of copper sulphate added to irrigation water on copper status of Egyptian soil, I. Ammount of Copper retained by soils. *Soil Sci.* 85: 302-306, 1958.
48) VISINTINI ROMANIN, M. Ricerche comparative sui metodi di determinazione del molibdeno assimilabile del terreno. *Nuovi Studi Staz. Chim. Agr. Sper.* Udine, Pubbl. n. 16, 1958.

TIPOGRAFIA ARTI GRAFICHE FRIULANE - VIA TREPPO, 1 - UDINE - 1959